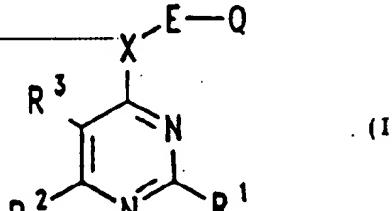


PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: <b>A01N 43/54, 57/16, 57/12, 53/08, 43/72, 43/56, 37/28</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/07615</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>23. März 1995 (23.03.95)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/03007</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MG, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>8. September 1994 (08.09.94)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht</i>
(30) Prioritätsdaten: <b>P 43 31 088.5 14. September 1993 (14.09.93) DE P 43 31 089.3 14. September 1993 (14.09.93) DE P 43 31 092.3 14. September 1993 (14.09.93) DE</b>		
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Mirastrasse 54, D-13509 Berlin (DE).</b>		
(72) Erfinder; und		
(73) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>KNAUF, Werner [DE/DE]; Im Kirschgarten 24, D-65817 Eppstein/Taunus (DE). WALTERSDORFER, Anna [AT/DE]; Rauenthaler Weg 28, D-60529 Frankfurt Am Main (DE).</b>		
(54) Title: <b>SYNERGISTIC PESTICIDES</b>		
(54) Bezeichnung: <b>SYNERGISTISCHE SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL</b>		
(57) Abstract		
Pesticides contain at least one compound having the formula (I), associated with at least one compound B selected from the series of phosphoric acid esters, carbamates, carboxylic acid esters, formamidines, tin compounds, substances produced by micro-organisms, oximes and diacylhydrazines.		
(57) Zusammenfassung		
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) in Kombination mit mindestens einer Verbindung B ausgewählt aus der Reihe bestehend aus Phosphorsäureestern, Carbamat, Carbonsäureestern, Formamidinen, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellten Stoffen, Oximen und Diacylhydrazinen.		
 (I)		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

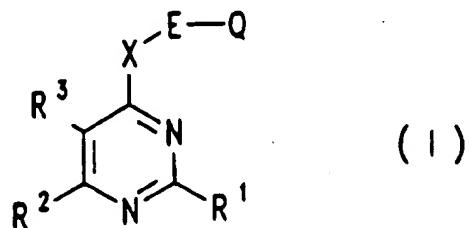
AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BG	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IR	Iran	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LK	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LU	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	ML	Madagaskar	US	Verschiedene Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich		Mongolei	VN	Vietnam

**Beschreibung****Synergistische Schädlingsbekämpfungsmittel**

Aus der Gruppe der 4-Amino- und 4-Alkoxyimidine sind Verbindungen bekannt, die insektizide und akarizide Wirkung besitzen. Diese Verbindungen werden in der P 42 08 254.4 beschrieben. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei der Kombination dieser Pyrimidine mit bekannten Insektiziden und Akariziden synergistische Wirkungen auftreten.

Unter Synergismus versteht man die sich gegenseitig verstärkende Wirkung von zwei oder mehr Stoffen. Im vorliegenden Fall bewirkt die kombinierte Anwendung der Wirkstoffe, daß die Aufwandmengen reduziert werden können und trotzdem die gleiche Wirkung erreicht wird, bzw. daß mit den gleichen Aufwandmengen eine höhere als die zu erwartende Wirkung der einzeln eingesetzten Wirkstoffe erzielt wird (synergistischer Effekt).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind also Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I sowie deren Salze



in der

$\text{R}^1$  = Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

$\text{R}^2$  = Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Methoxymethyl bedeutet,

$\text{R}^3$  = Methyl, Ethyl, Methoxy, Chlor oder Brom bedeutet,

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

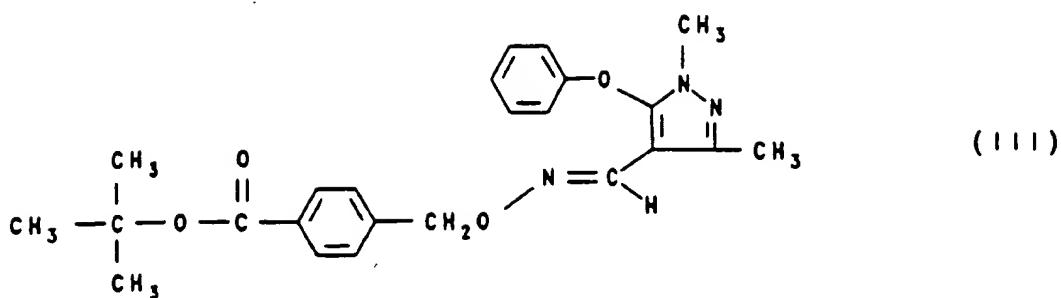
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Masrurien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Koenigreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Newzealand
BJ	Benin	IE	Irlan	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rummen
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikatische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakia
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SV	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CJ	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mail	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

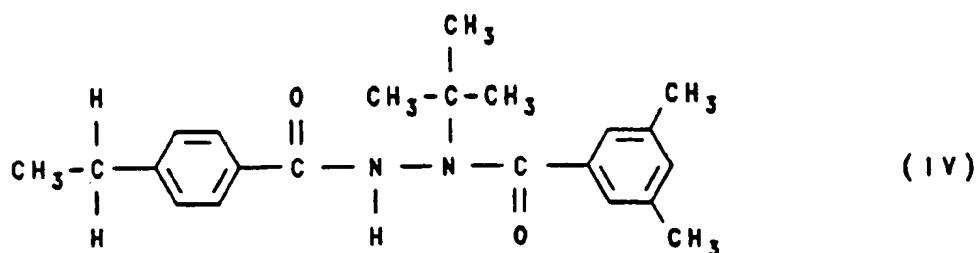
Isothioate, Isoxathion, Malathion, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Salithion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthroate, Phorate, Phosalone, Phosfolan, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridapenthion, Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion;

2. Aus der Gruppe der Carbamate: Aldicarb, 2-sec.-Butylphenylmethylcarbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, Isoproc carb, Methomyl, 5-Methyl-m-cu-menylbutyryl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Ethyl 4,6,9-traza-4-benzyl-6, 10-dimethyl-8-oxa7-oxo-5,11-dithia-9-dodecenoate (OK 135), 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717);
3. Aus der Gruppe der Carbonsäureester: Allethrin, Alphamethrin, 5-Benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis-2,2-di-methyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)-cyclopropanecarboxylate, Bioallethrin, Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer), Bioresmethrin, Biphenate, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl-(1RS)-trans-3-(4-tert.butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerate, Fenfluthrin, Fenpropothrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate (D-isomer), Permethrin, Pheothrin ((R)-Isomer), d-Prallethrin, Pyrethrine (natürliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin;
4. Aus der Gruppe der Amidine: Amitraz, Chlordimeform;
5. Aus der Gruppe der Zinnverbindungen: Cyhexatin, Fenbutatinoxide;

6. Andere bevorzugte Kombinationspartner für Pyrimidine der Formel I sind:  
Abamectin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl,  
Bromopropylate, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate,  
Chlorfluazuron, 2-(4-(Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T  
930), Clofentezine, Cyclopropancarbonsäure-(2-  
naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin,  
N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-  
propyloxy)phenyl)carbamoyl)-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester,  
DDT, Dicofol, N-(N-(3,5-Di-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-  
phenylamino)carbonyl)-2,6-difluorbenzamid (XRD 473),  
Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-  
1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan,  
Ethofenprox, (4-Ethoxyphenyl)-(dimethyl)(3-(3-  
phenoxyphenyl)propyl)silan, (4-Ethoxyphenyl) (3-(4-fluoro-  
3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilan, Fenoxy carb, 2-Fluoro-5-(4-  
(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800),  
Granulose- und Kernpolyederviren, Fenthiocarb, Flubenzimine,  
Flucycloxuron, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox,  
Hydramethylnon (AC 217300), Ivermectin, 2-Nitromethyl-  
4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618),  
2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651),  
2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477),  
Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiocyclam und  
Triflumuron.
7. Aus der Gruppe der Oxime die Verbindung Fenpyroximate (Verbindung  
der Formel III)



**8. Aus der Gruppe der Diacylhydrazine die Verbindung Tebufenozone  
(Verbindung der Formel IV)**



Die obengenannten Wirkstoffe sind in Ch.R. Worthing, R.Y. Hance, The Pesticide Manual, British Crop.; 9th Ed., Protection Council (1991) beschrieben.

Der obengenannte Wirkstoff Fenpyroximate wurde von T. Konno et al. (Proc. 1990 Brighton Crop Prot. Conf. - Pests Dis., beschrieben (The Pesticide Manual, British Crop.; 9th Ed., Protection Council (1991)).

Der obengenannte Wirkstoff Tebufenozone (RH 5992) ist aus der Europäischen Patentanmeldung EP 236 618 (Aller et al., Rohm und Haas Comp.) bekannt.

Durch Nutzung solcher synergistischer Effekte können die Aufwandmengen der beteiligten Mischungspartner erheblich reduziert werden, und es gelingt, ein breites Spektrum von Schädlingen zu bekämpfen. Die Reduktion der Aufwandmengen betrifft nicht nur die Pyrimidine, sondern auch die Kombinationspartner bezüglich ihrer spezifischen Wirksamkeit. Der Einsatz von

6. Andere bevorzugte Kombinationspartner für Pyrimidine der Formel I sind:  
Abamectin, *Bacillus thuringiensis*, Bensultap, Binapacryl,  
Bromopropylate, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate,  
Chlorfluazuron, 2-(4-(Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T  
930), Clofentezine, Cyclopropancarbonsäure-(2-  
naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin,  
N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-  
propyloxy)phenyl)carbamoyl)-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester,  
DDT, Dicofol, N-(N-(3,5-Di-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-  
phenylamino)carbonyl)-2,6-difluorbenzamid (XRD-473),  
Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-  
1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan,  
Ethofenprox, (4-Ethoxyphenyl)-(dimethyl)(3-(3-  
phenoxyphenyl)propyl)silan, (4-Ethoxyphenyl) (3-(4-fluoro-  
3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilan, Fenoxtcarb, 2-Fluoro-5-(4-  
(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800),  
Granulose- und Kernpolyederviren, Fenthiocarb, Flubenzimine,  
Flucycloxuron, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox,  
Hydramethylnon (AC 217300), Ivermectin, 2-Nitromethyl-  
4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618),  
2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651),  
2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477),  
Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiocyclam und  
Triflumuron.
7. Aus der Gruppe der Oxime die Verbindung Fenpyroximate (Verbindung  
der Formel III)

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis* und *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* und *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung des Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.* und *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.* und *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis* und *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* und *Triatoma spp.*

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelus bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.* und *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*,

**Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima und Tortrix viridana.**

**Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylloides chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis und Costelytra zealandica.**

**Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis und Vespa spp.**

**Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxyx spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae und Tipula paludosa.**

**Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis und Ceratophyllus spp. Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus und Latrodectus mactans.**

**Aus der Klasse der Helminthen z.B. Haemonchus, Trichostrongylus, Ostertagia, Cooperia, Chabertia, Strongyloides, Oesophagostomum, Hyostrongylus,**

Ancylostoma, Ascaris und Heterakis sowie Fasciola und pflanzenschädigende Nematoden, wie z.B. solche der Gattungen Meloidogyne, Heterodera, Ditylenchus, Aphelenchoides, Radopholus, Globodera, Pratylenchus, Longidorus und Xiphinema.

Die Erfindung betrifft auch insektizide und akarizide Mittel, die außer den Wirkstoffen von Typ A und B geeignete Formulierungshilfsmittel enthalten.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 99 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 2 und 95 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher in Frage:

Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SC), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zussatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marschen, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit

oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granulierte Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinit oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe. Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, d.h. zwischen 0,0001 und 10 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,0001 und 1 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Bei der Durchführung der biologischen Beispiele wurden Tankmischungen der Wirkstoffe in geeigneten Formulierungen ausgebracht. Die in den Beispielen eingesetzte Verbindung A ist insbesondere bevorzugt und hat die allgemeine Formel I, in der

- R<sup>1</sup> Wasserstoff,
- R<sup>2</sup> Ethyl,
- R<sup>3</sup> Chlor,
- X NH,
- E eine direkte Bindung und
- Q 4-tert-Butylcyclohexyl, in cis-Konfiguration zu E, bedeutet.

### 1. Einsatz von Phosphorverbindungen als Kombinationspartner

Prüfobjekt: **Tetranychus urticae** (Bohnenspinnmilben)  
 Wirkspflanze: **Phaseolus vulgaris** (Bohnen)  
 Applikationsmethode: Spritzen der Pflanze bis zum beginnenden Abtropfen  
 Versuchsdauer: 7 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	2	40
Triazaphos (B1)	1	35
A + B1	2 + 1	100

## 13

**Prüfobjekt:** *Aphis fabae* (Schwarze Bohnenlaus)

**Wirkspflanze:** *Vicia faba* (Ackerbohne)

**Applikationsmethode:** s.o.

**Versuchsdauer:** 3 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	1	40
Triazaphos (B1)	4	0
A + B1	1 + 4	90
A	1	40
Heptenophos (B2)	1	0
A + B2	1 + 1	80

**Prüfobjekt:** *Agrotis segetum*

**Wirkspflanze:** Prüfung erfolgt auf künstlicher Futterdiät

**Applikationsmethode:** Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen entsprechend 600 l/ha

**Versuchsdauer:** 5 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	125	40
Heptenophos (B2)	250	0
A + B2	125 + 250	90

**2. Einsatz von Carbonsäureestern als Kombinationspartner**

**Prüfobjekt:** *Aphis fabae*

**Wirkspflanze:** *Vicia faba*

**Applikationsmethode:** s.o.

**Versuchsdauer:** 3 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	1	40
Deltamethrin (B3)	0,1	0
A + B3	1 + 0,1	70

**Prüfobjekt:** *Tetranychus urticae* (Bohnenspinnmilben)

**Wirkspflanze:** *Phaseolus vulgaris* (Bohnen)

**Applikationsmethode:** Spritzen bis zum beginnenden Abtropfen

**Versuchsdauer:** 7 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	1	10
Deltamethrin (B3)	16	10
A + B3	1 + 16	60

15

**Prüfobjekt:** Agrotis segetum (Wintersaateule)  
**Wirkspflanze:** Prüfung erfolgt auf künstlicher Futterdiät  
**Applikationsmethode:** Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen entsprechend 600 l/ha  
**Versuchsdauer:** 5 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	16	0
Deltamethrin (B3)	0,125	60
A + B3	16 + 0,125	100

### 3. Einsatz von Endosulfan als Kombinationspartner

**Prüfobjekt:** Agrotis segetum  
**Wirkspflanze:** Prüfung erfolgt auf künstlicher Futterdiät  
**Applikationsmethode:** Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen entsprechend 600 l/ha  
**Versuchsdauer:** 5 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	63	20
Endosulfan (B4)	63	40
A + B4	63 + 63	90

**4. Einsatz von Fenpyroximate als Kombinationspartner**

**Prüfobjekt:** *Tetranychus urticae* (Bohnenspinnmilben)

**Wirkspflanze:** *Phaseolus vulgaris* (Bohnen)

**Applikationsmethode:** Spritzen bis zum beginnenden Abtropfen

**Versuchsdauer:** 7 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	2	35
Fenpyroximate (B5)	1	25
A + B5	2 + 1	97
A	1	10
B5	0,5	10
A + B5	1 + 0,5	50

**Prüfobjekt:** *Agrotis segetum* (Larven L<sub>3</sub>)

**Wirkspflanze:** Prüfung auf Petrischale mit künstlicher Futterdiät

**Applikationsmethode:** Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen entsprechend 600 l/ha

**Versuchsdauer:** 5 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	31	10
B5	31	10
A + B5	31 + 31	60
A	63	30
B5	63	20
A + B5	63 + 63	90

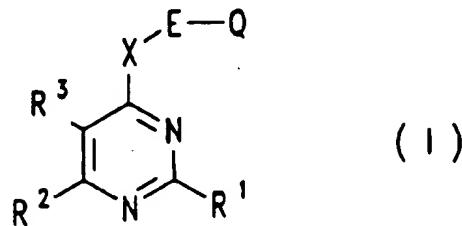
**5. Einsatz von Tebufenozide als Kombinationspartner**

**Prüfobjekt:** *Diabrotica undecimpunctata* (jeweils 10 Larven)  
**Wirkspflanze:** Prüfung erfolgt auf Petrischale mit Filterpapier ohne Futter  
**Applikationsmethode:** Pipettieren von 1 ml Lösung auf das Filterpapier  
**Versuchsdauer:** 2 Tage bei 28° C im Dunkeln

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	0,5	50
Tebufenozide (B6)	16	0
A + B6	0,5 + 16	70
A	1	80
B6	31	0
A + B6	1 + 31	100

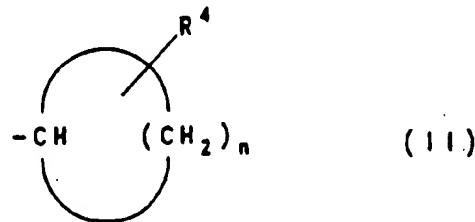
## Patentansprüche

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I sowie deren Salze



in der

- $\text{R}^1$  = Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
- $\text{R}^2$  = Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Methoxymethyl bedeutet,
- $\text{R}^3$  = Methyl, Ethyl, Methoxy, Chlor oder Brom bedeutet,
- $\text{X}$  = NH oder Sauerstoff
- $\text{E}$  = eine direkte Bindung
- $\text{Q}$  = eine in Position 3 oder 4 substituierte Cycloalkylgruppe der allgemeinen Formel II bedeutet,



worin

- $n = 4$  oder  $5$  bedeutet,
- $\text{R}^4$  ( $\text{C}_3\text{-C}_5$ )-Alkyl bedeutet und  $\text{R}^4$  vorzugsweise in cis-Konfiguration zu E steht,

in Kombination mit mindestens einer Verbindung B ausgewählt aus der Reihe bestehend aus Phosphorsäureestern, Carbamaten, Carbonsäureestern, Formamidinen, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellten Stoffen, Oximen und Diacylhydrazinen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 99 Gew.-% Wirkstoffe neben üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.
3. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1 enthalten.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Wirkstoff der Formel I, in der

R<sup>1</sup> Wasserstoff,

R<sup>2</sup> Ethyl,

R<sup>3</sup> Chlor,

X NH,

E eine direkte Bindung und

Q 4-tert-Butylcyclohexyl, in cis-Konfiguration zu E, bedeuten

in Kombination mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Triazophos, Heptenophos, Deltamethrin, Endosulfan, Fenpyroximate und Tebufenoizide enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe in einer üblichen Formulierung aus der Gruppe, enthaltend Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, wäßrige Lösungen, Emulsionen, versprühbare

20.

**Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Stäubemittel, Beizmittel, Boden- oder Streugranulate, wasserdispergierbare Granulate, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse, formuliert.**

6. **Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Insekten und Akariden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 appliziert.**
7. **Verwendung der insektiziden Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Schädlingsbekämpfung.**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/03007

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.6 A01N 43/54, A01N 57/16, A01N 57/12, A01N 53/08, A01N 43/72,  
A01N 43/56, A01N 37/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages.....	Relevant to claim No.
P,X	WO,A1,9319050 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 30 September 1993 (30.09.93), page 14 - page 22, line 3, claims 9-17 ---	1-3,5-7
X	EP,A1,0519211 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 23 December 1992 (23.12.92), page 23, line 40 - page 29, line 8, claims ---	1-3,5-7
X	EP,A2,0323757 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 12 July 1989 (12.07.89), page 9, line 1 - line 41, claims, table 1, examples 9,12,16,21,106 ---	1-3,5-7
X	EP,A1,0534341 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 31 March 1993 (31.03.93), page 12, line 18 - page 17, line 44, page 40, No. 181, claims -----	1-3,5-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search <b>18 November 1994 (18.11.94)</b>	Date of mailing of the international search report <b>28 December 1994 (28.12.94)</b>
Name and mailing address of the ISA/ <b>European Patent Office</b> Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

01/10/94

International application No.

PCT/EP 94/03007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A1- 9319050	30/09/93	AU-A-	3746693	21/10/93
		CN-A-	1076692	29/09/93
		DE-A-	4208254	16/09/93
EP-A1- 0519211	23/12/92	NONE		
EP-A2- 0323757	12/07/89	JP-A-	2085263	26/03/90
		US-A-	4931455	05/06/90
EP-A1- 0534341	31/03/93	AU-A-	2595392	27/04/93
		DE-A-	4131924	08/07/93
		EP-A-	0605552	13/07/94
		WO-A-	9306091	01/04/93

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

1

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/03007

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: A01N 43/54, A01N 57/16, A01N 57/12, A01N 53/08, A01N 43/72, A01N 43/56,  
A01N 37/28

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiert Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: A01N

Recherche, aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CA

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
P,X	WO, A1, 9319050 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 30 September 1993 (30.09.93), Seite 14 - Seite 22, Zeile 3, Ansprüche 9-17  --	1-3,5-7
X	EP, A1, 0519211 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 23 Dezember 1992 (23.12.92), Seite 23, Zeile 40 - Seite 29, Zeile 8, Ansprüche  --	1-3,5-7
X	EP, A2, 0323757 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 12 Juli 1989 (12.07.89), Seite 9, Zeile 1 - Zeile 41, Ansprüche, Tabelle 1, Beispiele 9,12,16,21,106  --	1-3,5-7

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. Siehe Anhang Patentfamilie.

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "T" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderer Bedeutung versteht
- "A" Veröffentlichung, die das allgemeine Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderer Bedeutung versteht
- "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum eines anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beigelegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie zugeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine vorläufige Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann also aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann überraschend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18 November 1994

28.12.94

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt

Bevollmächtigter Bediensteter

Telefaxnr.

Gerd Strandell  
Telefonnr.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03007

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A1, 0534341 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 31 März 1993 (31.03.93), Seite 12, Zeile 18 - Seite 17, Zeile 44, Seite 40, Nr 181, Ansprüche  -- -----	1-3,5-7

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
01/10/94

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03007

Im Recherchenbericht angefundenes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A1- 9319050	30/09/93	AU-A-	3746693	21/10/93
		CN-A-	1076692	29/09/93
		DE-A-	4208254	16/09/93
EP-A1- 0519211	23/12/92	KEINE		
EP-A2- 0323757	12/07/89	JP-A-	2085263	26/03/90
		US-A-	4931455	05/06/90
EP-A1- 0534341	31/03/93	AU-A-	2595392	27/04/93
		DE-A-	4131924	08/07/93
		EP-A-	0605552	13/07/94
		WO-A-	9306091	01/04/93